



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 50 537 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 50 537.2
㉑ Anmeldetag: 5. 12. 96
㉒ Offenlegungstag: 10. 6. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
C 07 C 233/18
C 07 C 69/28
C 11 D 1/72
C 11 D 1/74
C 11 D 3/386
C 07 C 231/02
C 07 C 67/08
C 07 C 305/10
C 12 N 9/96
D 06 M 13/419
D 06 L 1/12

DE 196 50 537 A 1

// C08K 5/205,C14C 9/00

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte,
68165 Mannheim

⑦② Erfinder:
Baur, Richard, Dr., 67112 Mutterstadt, DE; Ehle,
Beate, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Boeckh, Dieter,
Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Schürmann, Gregor,
Dr., 68723 Schwetzingen, DE; Perner, Johannes, Dr.,
67434 Neustadt, DE; Schneider, Jürgen, Dr., 67251
Freinsheim, DE; Kahmen, Martin aus dem, Dr.,
67071 Ludwigshafen, DE; Becker, Rainer, Dr., 67098
Bad Dürkheim, DE

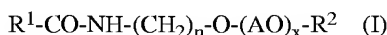
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verwendung von endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylaten in Wasch- und Reinigungsmitteln

⑤⑦ Endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate
der allgemeinen Formel (I)
 $R^1\text{-CO-NH-(CH}_2)_n\text{-O-(AO)}_x\text{-R}^2$
in der
 R^1 einen C_5 - bis C_{21} -Alkyl- oder -Alkenylrest,
 R^2 einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest,
A einen C_2 - bis C_4 -Alkenylrest bedeutet,
n den Wert 2 oder 3 und
x einen Wert von 1 bis 6 hat,
werden als Enzymstabilisator in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet.
In einem Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus
(A) Verbindungen der allgemeinen Formel (I)
(B') Fettsäure(poly)alkoxylaten, die den Verbindungen (A) entsprechen, wobei -NH- durch -O- ersetzt ist,
werden Polyoxyalkylene der allgemeinen Formel (II)
 $H\text{-(CH}_2)_n\text{-O-(AO)}_x\text{-R}^2$
teilweise aminiert und das entstehende Reaktionsgemisch mit einer Fettsäure der allgemeinen Formel (III)
 $R^1\text{-COOH}$
oder einem Derivat davon umgesetzt.

DE 196 50 537 A 1

Die Erfindung betrifft die Verwendung von endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylaten der allgemeinen Formel (I)



in der

R^1 einen C_5 - bis C_{21} -Alkyl- oder -Alkenylrest,

R^2 einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest,

A einen C_2 - bis C_4 -Alkylenrest bedeutet,

n den Wert 2 oder 3 und

x einen Wert von 1 bis 6 hat,

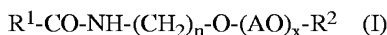
in Wasch- und Reinigungsmitteln, sowie bei der Herstellung und Verarbeitung von Textilien und Kunststoffen, in Lacken und Druckfarben, in Formtrennmitteln, bei der Metallverarbeitung oder in der Papier- oder Lederindustrie.

Endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate der obigen allgemeinen Formel (I) sind aus der WO 95/11225 bekannt. Die Verwendung der Verbindungen als nichtionische Tenside in festen oder flüssigen Textilwaschmittelzusammensetzungen ist beschrieben. Auch die Möglichkeit einer Kombination mit üblichen anionischen und/oder nichtionischen Tensiden ist in allgemeiner Form beschrieben. Untersuchungen oder Versuchsergebnisse zu den Wascheigenschaften der Verbindungen werden nicht angegeben. Ferner wird die Verwendung der Verbindungen als oberflächenaktive Substanzen in der Galvanotechnik, der fotografischen Industrie, der Erdölförderung, der pharmazeutischen Industrie, der Pflanzenernährung und dem Pflanzenschutz beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Enzymstabilisatoren für Wasch- und Reinigungsmittel, sowie von verbesserten Wasch- und Reinigungsmitteln. Ferner sollen oberflächenaktive Verbindungen für die Herstellung und Verarbeitung von Textilien und Kunststoffen, für Lacke und Druckfarben, für Formtrennmittel, für die Metallverarbeitung und für die Papier- und Lederindustrie bereitgestellt werden.

Gelöst wird die Aufgabe durch Verwendung der Verbindungen der vorstehenden allgemeinen Formel (I) als Enzymstabilisatoren in Wasch- und Reinigungsmitteln und als oberflächenaktive Verbindungen, sowie durch die nachstehend beschriebenen Wasch- und Reinigungsmittel.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



als Enzymstabilisatoren in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden können.

Der Rest R^1 bezeichnet C_5 bis C_{21} -Alkyl- oder -Alkenylreste, vorzugsweise C_7 bis C_{19} -Alkyl- oder -Alkenylreste, insbesondere C_9 bis C_{17} -Alkyl- oder Alkenylreste. R^1 steht vorzugsweise für den Rest einer langkettigen Carbonsäure, insbesondere einer natürlich vorkommenden Fettsäure wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Ölsäure, wie auch Kokosfettsäure oder Talgfettsäure, oder einer synthetisch nach der Oxo- oder Zieglermethode hergestellten Carbonsäure. Es können auch Gemische verschiedener Reste R^1 auftreten. Der Rest R^2 bedeutet C_1 - bis C_4 -Alkylreste, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, sec.-Butyl- oder tert.-Butylreste. Bevorzugt werden hiervon Methyl- und Ethylreste.

Die Variable A steht insbesondere für 1,2-Alkylengruppen, hierbei bezeichnet A vor allem 1,2-Ethylengruppen, daneben aber auch 1,2-Propylengruppen, 1,2-Butylengruppen oder 2,3-Butylengruppen.

Der Alkoxylierungsgrad x hat einen Wert von 1 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 5, insbesondere von 2,5 bis 4, wobei x einen statistischen Durchschnittswert darstellen kann.

In bevorzugten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist R^1 vorzugsweise ein C_7 - bis C_{19} -Alkyl- oder -Alkenylrest, der Rest R^2 ein Methyl- oder Ethylrest, der Rest A ein 1,2-Ethylen-Rest, n hat vorzugsweise den Wert 2 und x den Wert 2 bis 5. Besonders bevorzugt ist R^1 ein C_{11} bis C_{17} -Alkyl- oder -Alkenylrest, der Rest R^2 ein Methylrest, und x hat einen Wert im Bereich von 2 bis 4.

Dabei schützen bzw. stabilisieren die Verbindungen die in den Wasch- und Reinigungsmitteln vorliegenden Enzyme, so daß ein Abbau oder eine Inaktivierung der Enzyme durch weitere Bestandteile der Wasch- und Reinigungsmittel weitgehend oder vollständig verhindert wird. Die Enzyme behalten somit über einen langen Zeitraum der Lagerung und bei der Verwendung ihre Aktivität. Insbesondere in flüssigen Waschmitteln wird die enzymstabilisierende Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen (I) deutlich. Beispiele für erfindungsgemäß stabilisierte Enzyme sind Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen, Peroxidasen und Gemische davon.

Die Erfindung betrifft somit auch Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel, 0,1 bis 50 Gew.-% Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und 0,1 bis 10 Gew.-% konfektionierte Enzyme.

Vorzugsweise enthalten die Wasch- und Reinigungsmittel 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 3 bis 25 Gew.-% Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 bis 4,5 Gew.-% konfektionierte Enzyme.

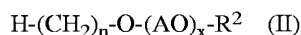
Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist in der WO 95/11225 beschrieben. Sie erfolgt in einem zweistufigen Verfahren, wobei in der ersten Stufe ein Monoalkylpolyglykolether zum Alkylpolyglykolamin aminiert wird. In der zweiten Stufe wird das Alkylpolyglykolamin mit Fettsäure oder einem Fettsäurederivat zu einem Fettsäureamidethoxylat (FSAE) amidiert. Die Herstellung der anderen Alkoxyate erfolgt entsprechend.

In Stufe 1 kann abhängig von den Verfahrensbedingungen ein unterschiedlicher Aminierungsgrad eingestellt werden, so daß es sich um eine teilweise Aminierung handelt. Der Aminierungsgrad des Alkohols bleibt dabei unter 100%. Im Alkylpolyglykolamin enthaltener, nicht aminierter Monoalkylpolyglykolether kann abgetrennt und in den Aminierungs-

prozeß zurückgeführt werden. Auf diesem Wege sind reine Alkylpolyglykolamine und aus diesen reine Fettsäureamidethoxylate zugänglich. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verbleibt der Monoalkylpolyglykolether im Reaktionsgemisch, das das Alkylpolyglykolamin enthält. Der Monoalkylpolyglykolether wird in der zweiten Stufe in einen Fettsäurepolyglykolester (FSGE) überführt. Das so resultierende Gemisch aus Fettsäureamidethoxylat und Fettsäurepolyglykolester kann als technisches Fettsäureamidethoxylat bezeichnet werden, es weist gegenüber dem reinen Fettsäureamidethoxylat keine anwendungstechnischen Nachteile auf und ist kostengünstiger herstellbar.

Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus

- (A) Verbindungen der allgemeinen Formel (I), wie sie vorstehend beschrieben ist,
 (B') Fettsäure(poly)alkoxylaten, die den Verbindungen (A) entsprechen, wobei -NH- durch -O- ersetzt ist,
 durch teilweises Aminieren von Polyoxyalkylenen der allgemeinen Formel (II)



und Umsetzung des entstehenden Reaktionsgemisches mit einer Fettsäure der allgemeinen Formel (III)



oder einem Derivat davon, wobei R^1 , R^2 , A, n und x die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

Die Erfindung betrifft ferner Gemische aus (A) und (B'), wobei das Gewichtsverhältnis von (A) zu (B') 99 : 1 bis 55 : 45, vorzugsweise 95 : 5 bis 60 : 40 beträgt. Die Gemische können auch durch Vermischen der Reinsubstanzen hergestellt werden, sie werden jedoch vorzugsweise nach obigem Verfahren erhalten.

Die vorstehend beschriebenen Gemische weisen bei Verwendung in Waschmittelformulierungen eine sehr gute Waschleistung auf. Insbesondere Gemische mit 40 Gew.-% oder weniger an Komponente (B') zeigen ein sehr gutes Primärwaschvermögen.

Ebenfalls sehr gute Waschergebnisse, insbesondere beim Primärwaschvermögen bzw. Schmutzablösevermögen, werden erhalten bei Verwendung eines Gemisches aus

- (A) Verbindungen der allgemeinen Formel (I), wie sie vorstehend beschrieben sind
 (B) Fettalkohol(poly)ethersulfaten, Fettalkohol(poly)alkoxylaten oder Fettsäure(poly)alkoxylaten oder Gemischen davon,

wobei das Gewichtsverhältnis von (A) zu (B) 99 : 1 bis 1 : 99, vorzugsweise 90 : 10 bis 10 : 90, insbesondere 70 : 30 bis 30 : 70 beträgt, in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Vorzugsweise sind die Verbindungen (B) aufgebaut aus C_6 - bis C_{22} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{20} -Fettalkoholen oder -Fettsäuren und 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 10 polymerisierten Ethylenoxideinheiten als (Poly)ether- oder (Poly)alkoxyatgruppen.

Die Fettalkohol(poly)ethersulfate (FAS) gehören zur Gruppe der anionischen Tenside. Sie können beispielsweise aus Oxoalkoholen hergestellt werden, die aus der Oxo-Synthese zugänglich sind. Insbesondere verwendbar sind $\text{C}_{13/15}$ -Oxoalkohole und Produkte auf Basis nativer Alkohole, vorzugsweise C_{12} - oder $\text{C}_{12/14}$ -Alkohole. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C_6 - bis C_{22} -, vorzugsweise einen C_8 - bis C_{20} -Alkohol z. B. einen Fettalkohol, oder eine entsprechende Fettsäure alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Alkohol 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C_6 - bis C_{22} -Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C_6 - bis C_{22} -Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxid-einheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkylethersulfate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Verteilung erhalten.

Die Fettalkohol(poly)alkoxylate entsprechen den Fettalkohol(poly)ethersulfaten, mit dem Unterschied, daß sie keine Sulfatgruppen enthalten. Sie gehören zur Klasse der nichtionischen Tenside. Es eignen sich vorzugsweise alkoxylierte C_8 - bis C_{22} -Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkoxylate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Verteilung erhalten. Auch sie sind vorzugsweise aus $\text{C}_{13/15}$ -Oxoalkoholen aufgebaut und weisen insbesondere 3 oder 7 Ethylenoxideinheiten auf. Sie werden beispielsweise unter dem Namen Lutensol® AO3 und AO7 von der BASF AG, Ludwigshafen, vertrieben.

Produkte auf Basis nativer Alkohole werden von der BASF AG unter dem Namen Lutensol® A-Marken vertrieben.

Die Fettsäure(poly)alkoxylate (B) können Fettsäure(poly)alkoxylate (B') sein, die den verwendeten Verbindungen (A) entsprechen, in denen -NH- durch -O- ersetzt ist, wie bereits vorstehend beschrieben. Ansonsten entsprechen sie den Fettalkohol(poly)ethoxylaten, in denen der Fettalkohol durch eine Fettsäure ersetzt ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit einer Kombination aus Fettalkohol(poly)ethersulfaten und Fettalkohol(poly)alkoxylaten in Wasch- und Reinigungs-

mitteln eingesetzt.

Die Erfindung betrifft demgemäß auch die vorstehend beschriebenen Gemische und Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 0,1 bis 50 Gew.-% Gemische, wie sie vorstehend beschrieben sind. Vorzugsweise enthalten die Wasch- und Reinigungsmittel 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-% der erfindungsgemäßen Gemische.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können neben den beschriebenen Komponenten weiterhin weitere anionische, nicht-ionische oder kationische Tenside enthalten, sowie Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme oder weitere Inhaltsstoffe, wie sie nachstehend aufgeführt sind.

10 Tenside

Geeignete anionische Tenside (C) sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. C₉- bis C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂- bis C₁₄-Alkoholsulfate, Cetyl-sulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C₈- bis C₂₄-, vorzugsweise C₁₀- bis C₁₈-Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Na- und K-Salze von C₈- bis C₂₄-Carbonsäuren.

Weitere geeignete anionische Tenside sind C₉- bis C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS) und -Alkyltoluolsulfonate.

Weiterhin eignen sich als anionische Tenside (C) noch C₈- bis C₂₄-Olefinsulfonate und -disulfonate, welche auch Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten bzw. -disulfonate darstellen können, Alkylestersulfonate, sulfonierte Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonate, Fettsäureglycerinestersulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Paraffinsulfonate mit ca. 20 bis ca. 50 C-Atomen (basierend auf aus natürlichen Quellen gewonnenem Paraffin oder Paraffingemischen), Alkylphosphate, Acylisethionate, Acyltaurate, Acylmethyltaurate, Alkylbernsteinsäuren, Alkenylbernsteinsäuren oder deren Halbestere oder Halbamide, Alkylsulfobernsteinsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfobernsteinsäuren, Acylsarkosinate, sulfatierte Alkylpolyglucoside, Alkylpolyglykolcarboxylate sowie Hydroxyalkylsarkosinate.

Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze wie z. B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

Die Komponente (C) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% vor. Werden C₉- bis C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS) mitverwendet, kommen diese üblicherweise in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 8 Gew.-%, zum Einsatz. Es kann nur eine Klasse an anionischen Tensiden allein eingesetzt werden, beispielsweise nur Fettalkoholsulfate oder nur Alkylbenzolsulfonate, man kann aber auch Mischungen aus verschiedenen Klassen verwenden, z. B. eine Mischung aus Fettalkoholsulfaten und Alkylbenzolsulfonaten. Innerhalb der einzelnen Klassen an anionischen Tensiden können auch Mischungen unterschiedlicher Species zum Einsatz gelangen.

Als nichtionische Tenside (D) eignen sich beispielsweise Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenoethoxylate mit C₆ bis C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 mol Alkylenoxideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside oder Hydroxyalkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide mit C₆- bis C₂₂-Alkylketten. Derartige Verbindungen erhält man beispielsweise durch Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit entsprechenden langkettigen Carbonsäurederivaten.

Weiterhin eignen sich als nichtionische Tenside (D) noch Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (Pluronic®- und Tetronic®-Marken der BASF), Polyhydroxy- oder Polyalkoxyfettsäurederivate wie Polyhydroxyfettsäureamide, N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-polyhydroxyfettsäureamide, Fettsäureamidethoxylate, insbesondere endgruppenverschlossene, sowie Fettsäurealkanolamidalkoxylate.

Die Komponente (D) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 12 Gew.-% vor. Es kann nur eine Klasse an nichtionischen Tensiden allein eingesetzt werden, insbesondere nur alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole, man kann aber auch Mischungen aus verschiedenen Klassen verwenden. Innerhalb der einzelnen Klassen an nichtionischen Tensiden können auch Mischungen unterschiedlicher Species zum Einsatz gelangen.

Da die Balance zwischen den genannten Tensidsorten von Bedeutung für die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Waschmittel-Formulierung ist, stehen anionische Tenside (C) und nichtionische Tenside (A) und (D) vorzugsweise im Gew.-Verhältnis von 95 : 5 bis 1, insbesondere von 70 : 30 bis 50 : 50. Das Verhältnis von (A) zu (D) beträgt vorzugsweise 95 : 5 bis 10 : 90, vorzugsweise 70 : 30 bis 30 : 70.

Des weiteren können auch kationische Tenside (E) in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein.

Als kationische Tenside eignen sich beispielsweise Ammoniumgruppen enthaltende grenzflächenaktive Verbindungen wie z. B. Alkyldimethylammoniumhalogenide und Verbindungen der allgemeinen Formel



in denen die Reste R, R', R'', R''' für Alkyl-, Arylreste, Alkylalkoxy-, Arylalkoxy-, Hydroxyalkyl(alkoxy)-, Hydroxyaryl(alkoxy)-Gruppen stehen und X ein geeignetes Anion ist.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können gegebenenfalls auch ampholytische Tenside (F) enthalten, wie z. B. aliphatische Derivate von sekundären oder tertiären Aminen, die in einer der Seitenketten eine anionische Gruppe enthalten, Alkyldimethylaminooxide oder Alkyl- oder Alkoxymethylaminooxide.

Komponenten (E) und (F) können bis 25%, vorzugsweise 3–15% in der Waschmittelformulierung enthalten sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 27 Gew.-%, vor allem 10 bis 23 Gew.-% Bleichmittel (G). Beispiele sind Alkaliperborate oder Alkalicarbonat-Perhydrate, insbesondere die Natriumsalze.

Ein Beispiel einer verwendbaren organischen Persäure ist Peressigsäure, die vorzugsweise bei der gewerblichen Textilwäsche oder der gewerblichen Reinigung verwendet wird.

Vorteilhaft verwendbare Bleich- oder Textilwaschmittelzusammensetzungen enthalten C₁₋₁₂-Percarbonsäuren, C₈₋₁₆-Dipercarbonsäuren, Imidopercapronsäuren, oder Aryldipercapronsäuren. Bevorzugte Beispiele verwendbarer Säuren sind Peressigsäure, lineare oder verzweigte Octan-, Nonan-, Decan- oder Dodecanmonopersäuren, Decan- und Dodecan-
dipersäure, Mono- und Dipercphthalsäuren, -isophthalsäuren und -terephthalsäuren, Phthalimidopercapronsäure und Terephthaloyldipercapronsäure. Ebenfalls können polymere Persäuren verwendet werden, beispielsweise solche, die Acrylsäuregrundbausteine enthalten, in denen eine Peroxifunktion vorliegt. Die Percarbonsäuren können als freie Säuren oder als Salze der Säuren, vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, verwendet werden. Diese Bleichmittel (G) werden gegebenenfalls in Kombination mit 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% Bleichaktivatoren (H) verwendet. Bei Color-Waschmitteln wird das Bleichmittel (G) (wenn vorhanden) in der Regel ohne Bleichaktivator (H) eingesetzt, ansonsten sind üblicherweise Bleichaktivatoren (H) mit vorhanden.

Als Bleichaktivatoren (H) eignen sich:

- polyacylierte Zucker, z. B. Pentaacetylglucose;
- Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium-p-isononanoyloxy-benzolsulfonat oder Natrium-p-benzoyloxy-benzolsulfonat;
- N,N-diacylierte und N,N,N',N'-tetraacylierte Amine, z. B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methyldiamin und -ethyldiamin (TAED), N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin;
- N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesyl-acetamid oder N-Methyl-N-mesyl-benzamid;
- N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, z. B. Monoacetyl-maleinsäurehydrazid;
- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z. B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder O,N,N-Triacetylhydroxylamin;
- N,N'-Diacyl-sulfonylamide, z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylsulfonylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionyl-sulfonylamid;
- Triacylcyanurate, z. B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;
- Carbonsäureanhydride, z. B. Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid;
- 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z. B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxymidazolin;
- Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
- diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z. B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
- Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff, z. B. Tetraacetylpropylendiharnstoff;
- α -Acyloxy-polyacyl-malonamide, z. B. α -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
- Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z. B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin;
- Benz-(4H)1,3-oxazin-4-one mit Alkylresten, z. B. Methyl, oder aromatischen Resten z. B. Phenyl, in der 2-Position.

Das beschriebene Bleichsystem aus Bleichmitteln und Bleichaktivatoren kann gegebenenfalls noch Bleichkatalysatoren enthalten. Geeignete Bleichkatalysatoren sind beispielsweise quaternierte Imine und Sulfonimine, die beispielsweise beschrieben sind in US-A 5 360 569 und EP-A 453 003. Besonders wirksame Bleichkatalysatoren sind Mangankomplexe, die beispielsweise in der WO-A94/21777 beschrieben sind. Solche Verbindungen werden im Falle ihres Einsatzes in den Waschmittel-Formulierungen höchstens in Mengen bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bis 0,5 Gew.-% eingearbeitet.

Neben dem beschriebenen Bleichsystem aus Bleichmitteln und Bleichaktivatoren und ist für die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung auch die Verwendung von Systemen mit enzymatischer Peroxidfreisetzung oder von photoaktivierten Bleichsystemen denkbar.

Enzyme

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-% konfektionierte Enzyme (J). Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen. Von den konfektionierten Enzymen werden vorzugsweise Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, insbesondere vorzugsweise 0,4 bis 4,5 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z. B. Savinase und Esperase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Lipase ist z. B. Lipolase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist z. B. Celluzym (Hersteller: Novo Nordisk). Auch die Verwendung von Peroxidasen zur Aktivierung des Bleichsystems ist möglich. Man kann einzelne Enzyme oder eine Kombination unterschiedlicher Enzyme einsetzen. Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung noch Enzymstabilisatoren, z. B. Calciumpropionat, Natriumformiat oder Borsäuren oder deren Salze, und/oder Oxidationsverhinderer enthalten.

Zur Kombination mit den erfindungsgemäßen Tensiden geeignete anorganische Builder (K) sind vor allem kristalline oder amorphe Alumosilicate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie insbesondere Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A 038591, EP-A 021491, EP-A 087035, US-A 4604224, GB-A 2013259, EP-A 522726, EP-A 384070 und WO-A 94/24251.

Geeignete kristalline Silicate (A) sind beispielsweise Disilicate oder Schichtsilicate, z. B. SKS-6 (Hersteller: Hoechst). Die Silicate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, vorzugsweise als Na-, Li- und Mg-Silicate.

Amorphe Silicate wie beispielsweise Natriummetasilicat, welches eine polymere Struktur aufweist, oder Britesil® H20 (Hersteller: Akzo) sind ebenfalls verwendbar.

Geeignete anorganische Buildersubstanzen auf Carbonat-Basis sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, eingesetzt.

Übliche Phosphate als anorganische Builder sind Polyphosphate wie z. B. Pentanatriumtriphosphat.

Die genannten Komponenten (K) können einzeln oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden. Von besonderem Interesse ist als anorganische Builder-Komponente eine Mischung aus Alumosilicaten und Carbonaten, insbesondere aus Zeolithen, vor allem Zeolith A, und Alkalimetallcarbonaten, vor allem Natriumcarbonat, im Gew.-Verhältnis von 98 : 2 bis 20 : 80, insbesondere von 85 : 15 bis 40 : 60. Neben dieser Mischung können noch andere Komponenten (K) vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 12 Gew.-% organische Cobuilder (L) in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren, insbesondere Polycarbonsäuren, oder Phosphonsäuren oder deren Salzen, insbesondere Na- oder K-Salzen.

Geeignete niedermolekulare Carbonsäuren oder Phosphonsäuren für (L) sind beispielsweise:

C₄- bis C₂₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z. B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantricarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C₂- bis C₁₆-Alkyl- bzw. -Alkenyl-Resten; C₄- bis C₂₀-Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharosemono-, -di- und -tricarbonsäure;

Aminopolycarbonsäuren wie z. B. Nitritotriessigsäure, β -Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Isoerindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure und Alkylethylendiamintriacetate;

Salze von Phosphonsäuren wie z. B. Hydroxyethandiphosphonsäure.

Geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren für (L) sind beispielsweise:

Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451 508 und EP-A 396 303 beschrieben sind;

Co- und Terpolymere ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere

aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%,
aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis zu 60 Gew.-% und
aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%
einpolymerisiert sein können.

Als ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt ist Maleinsäure.

Die Gruppe (i) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

Die Gruppe (ii) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₂-C₂₂-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C₁-C₈-Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C₂-C₆-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

Die Gruppe (iii) umfaßt (Meth)acrylester von C₁- bis C₈-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C₁- bis C₈-Aminen, N-Vinylformamid und Vinylimidazol.

Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US-A 3 887 806 sowie DE-A 43 13 909 bekannt.

Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich für die Komponente (L) vorzugsweise:

Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 100 : 90 bis 95 : 5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30 : 70 bis 90 : 10 mit Molmassen von 100.000 bis 150.000;

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) : 90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30 : 70 bis 70 : 30 variieren kann;

Copolymere von Maleinsäure mit C₂-C₈-Olefinen im Molverhältnis 40 : 60 bis 80 : 20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50 : 50 besonders bevorzugt sind.

Pfropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5 227 446, DE-A 44 15 623 und DE-A 43 13 909, eignen sich ebenfalls als Komponente (L).

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgepfropft werden.

Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pflanzende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

Als Pflanzgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z. B. saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, Eiweißhydrolysate und reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z. B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und N-Alkylglucamin geeignet sowie auch Polyalkylenglykole mit Molmassen mit bis zu $M_w = 5.000$ wie z. B. Polyethylenglykole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere und alkoxylierte ein- oder mehrwertige C_1 - bis C_{22} -Alkohole, vgl. US-A 5 756 456.

Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepflanzte abgebaute bzw. abgebaute reduzierte Stärken und gepflanzte Polyethylenoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere, bezogen auf die Pflanzkomponente, bei der Pflanzpolymerisation eingesetzt werden. Zur Pflanzung wird vorzugsweise eine Mischung von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90 eingesetzt.

Als Komponente (L) geeignete Polyglyoxylsäuren sind beispielsweise beschrieben in EP-B 001 004, US-A 5 399 286, DE-A 41 06 355 und EP-A 0 656 914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

Als Komponente (L) geeignete Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A 454 126, EP-B 511 037, WO-A 94/01486 und EP-A 581 452.

Als Komponente (L) verwendet man insbesondere auch Polyasparaginsäuren oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C_4 - C_{25} -Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C_4 - C_{25} -Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit C_6 - C_{22} -Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. mit C_6 - C_{22} -Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

Als Komponente (L) geeignete Kondensationsprodukte der Zitronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen sind z. B. bekannt aus WO-A 93/22362 und WO-A 92/16493. Solche Carboxylgruppen enthaltende Kondensate haben üblicherweise Molmassen bis zu 10.000, vorzugsweise bis zu 5.000.

Als Komponente (L) eignen sich weiterhin Ethylendiamindibbernsteinsäure, Oxydibbernsteinsäure, Aminopolycarboxylate, Aminopolyalkylenphosphonate und Polyglutamate.

Weiterhin können zusätzlich zur Komponente (L) oxidierte Stärken als organische Cobuilder verwendet werden.

Weitere Inhaltsstoffe

Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung kann neben den genannten Hauptkomponenten (A) bis (L) noch folgende weitere übliche Zusätze in den hierfür üblichen Mengen enthalten:

- Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere
Geeignete Soil-Release-Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren für Waschmittel sind beispielsweise: Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren; Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäure.
Derartige Polyester sind bekannt, beispielsweise aus US-A 3,557,039, GB-A 1 154 730, EP-A-185 427, EP-A-241 984, EP-A-241 985, EP-A-272 033 und US-A 5,142,020.
Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Pflanz- oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylsterne auf Polyalkylenoxide (vgl. US-A 4,746,456, US-A 4,846,995, DE-A-37 11 299, US-A 4,904,408, US-A 4,846,994 und US-A 4,849,126) oder modifizierte Cellulosen wie z. B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.
- Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Homo- und Copolymerisate des Vinylpyrrolidons, des Vinylimidazols, des Vinyloxazolidons oder des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15.000 bis 100.000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomere;
- nichttensidartige Schaumdämpfer oder Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachs und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure;
- Komplexbildner (auch in der Funktion von organischen Cobuildern);
- optische Aufheller;
- Polyethylenglykole; Polypropylenglykole;
- Parfüme oder Duftstoffe;
- Füllstoffe;
- anorganische Stellmittel, z. B. Natriumsulfat;
- Konfektionierungsmittel;
- Löslichkeitsverbesserer;
- Trübungs- und Perlglanzmittel;
- Farbstoffe;
- Korrosionsinhibitoren;
- Peroxidstabilisatoren;
- Elektrolyte.

Die erfindungsgemäße Waschmittelformulierung ist fest, d. h. liegt üblicherweise pulver- oder granulatförmig oder in Extrudat- oder Tablettenform vor.

Die erfindungsgemäßen pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können bis zu 60 Gew.-% anorganischer Stellmittel enthalten. Üblicherweise wird hierfür Natriumsulfat verwendet. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten nur bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis zu 8 Gew.-% an Stellmitteln, insbesondere bei Kompakt- oder Ultrakompaktwaschmitteln. Die erfindungsgemäßen festen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1.300 g/l, insbesondere von 550 bis 1.200 g/l besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen einen Granulataufbau. Zur erwünschten Verdichtung der Waschmittel können die in der Technik üblichen Verfahren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Waschmittelformulierung wird nach üblichen Methoden hergestellt und gegebenenfalls konfektioniert.

Im folgenden werden typische Zusammensetzungen für Kompakt-Vollwaschmittel und Color-Waschmittel angegeben (die Prozentangaben beziehen sich im folgenden sowie in den Beispielen auf das Gewicht; die Angaben in Klammern bei den Zusammensetzungen (a) und (b) sind Vorzugsbereiche):

(a) Zusammensetzung Kompakt- Vollwaschmittel (pulver- oder granulatförmig)

1–60% (8–30%) mindestens eines anionischen (C) und/oder (B) und eines nichtionischen Tensids (D) und (A)

5–50% (10–45%) mindestens eines anorganischen Builders (K)

0,1–20% (0,5–15%) mindestens eines organischen Cobuilders (L)

5–30% (10–25%) eines anorganischen Bleichmittels (G)

0,1–15% (1–8%) eines Bleichaktivators (H)

0–1% (höchst. 0,5%) eines Bleichkatalysators

0,05–5% (0,2–2,5%) eines Farbübertragungsinhibitors

0,3–1,5% eines Soil-Release Polymers

0,1–4% (0,2–2%) Enzym oder Enzymmischung (J)

Weitere übliche Zusätze:

Natriumsulfat, Komplexbildner, Phosphonate, optische Aufheller, Parfümöle, Schaumdämpfer, Vergrauungsinhibitoren, Bleichstabilisatoren

(b) Zusammensetzung Color-Waschmittel (pulver- oder granulatförmig)

3–50% (8–30%) mindestens eines anionischen (C) und/oder (B) und eines nichtionischen Tensids (D) und (A)

10–60% (20–55%) mindestens eines anorganischen Builders (K)

0–15% (0–5%) eines anorganischen Bleichmittels (G)

0,05–5% (0,2–2,5%) eines Farbübertragungsinhibitors

0,1–20% (1–8%) mindestens eines organischen Cobuilders (L)

0,2–2% Enzym oder Enzymmischung (J)

0,2–1,5% Soil-Release-Polymer

Weitere übliche Zusätze:

Natriumsulfat, Komplexbildner, Phosphonate, optische Aufheller, Parfümöle, Schaumdämpfer, Vergrauungsinhibitoren, Bleichstabilisatoren.

Die Waschmittel werden vorzugsweise zur Reinigung von Textilien eingesetzt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können ferner verwendet werden bei der Herstellung und Verarbeitung von Textilien und Kunststoffen, in Lacken und Druckfarben, in Formtrennmitteln, bei der Metallverarbeitung oder in der Papier- oder Lederindustrie. Dabei werden die endgruppenverschlossenen Fettsäureamidethoxylate (I) als vorteilhafte Tenside eingesetzt, die gegenüber bekannten Tensiden verbesserte Wirkung und Hydrolysebeständigkeit zeigen. Bei der Herstellung und Verarbeitung von Textilien werden sie vornehmlich eingesetzt in Vorbehandlungsmitteln für Fasern, bei der Herstellung von Reyon-Fasern, in Spinnpräparationen und Textilschmelzen, in Färbereihilfsmitteln, in Avivagen, in Hydrophobierungsmitteln, in Hilfsmitteln für den Druck, in Antistatika und in Beflockungs- und Beschichtungsmitteln.

Weiterhin werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in Lacken und Druckfarben eingesetzt, sowohl in wässrigen und auch in nichtwässrigen Systemen. In nichtwässrigen Systemen dienen sie vor allem als Dispergierhilfsmittel, Antiabsetzmittel oder auch Verlaufshilfsmittel. Zudem ermöglichen die erfindungsgemäßen Verbindungen die Herstellung von so genannten High-Solids-Systemen. In wässrigen Systemen dienen sie neben der Stabilisierung der durch Emulsionspolymerisation oder -polykondensation hergestellten Bindemittel auf Kunststoffdispersionsbasis auch als Dispergierhilfsmittel oftmals eingesetzter organischer und anorganischer Pigmente. Daneben verbessern sie die Hafteigenschaften dieser Anstrichmittel.

Zudem werden die erfindungsgemäße Verbindungen in Formtrennmitteln eingesetzt, wie sie etwa in der kunststoffverarbeitenden Industrie verwendet werden. Es kommt dabei auf eine Trennung von Gußteil und Form an (wie beispielsweise auch in Schalölen für Beton). Dazu werden meist wässrige Emulsionen eingesetzt.

Bei der Herstellung und Verarbeitung von Kunststoffen werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vorzugsweise eingesetzt bei der Herstellung von Kunststoffdispersionen, bei der Herstellung von Perlpolymerisaten, bei der Herstellung von Schaumstoffen, als grenzflächenaktive Formtrennmittel, zur Herstellung von Mikrokapseln, zur Verbesserung der Adhäsion zwischen Füll- und Kunststoffen, in Zusätzen zu Kunststoffdispersionen zur Erzielung besonderer Effekte, wie Verschäumbarkeit, Füllstoffverträglichkeit oder Netzvermögen, als Emulgatoren für nicht-wässrige Systeme, beim Anfarben von Kunststoffen, sowie bei der antistatischen Ausrüstung von Kunststoffen.

Zudem können die erfindungsgemäßen Verbindungen bei der Metallverarbeitung eingesetzt werden, insbesondere in Kühlschmierstoffen, Härteölen, Hydraulikölemulsionen, Polierpasten, Formtrennmitteln, Ziehölen, Beizmitteln, Metallreinigern und Metalltrocknern.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Verbindungen einsetzbar in der Papier- und Lederindustrie. Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Polyoxialkylenaminen

Alkohole, bevorzugt Methanol und Ethanol wurden unter Standardbedingungen ethoxyliert und anschließend ebenfalls unter Standardbedingungen aminiert. Dabei erhält man Amine, die sich je Reaktionsführung in folgenden Parametern unterscheiden:

Der Amingehalt/Aminierungsgrad (= Verhältnis Gesamtamin/gesamte acylierbare Verbindung) liegt generell zwischen 70% und 95%. Mit steigendem Aminierungsgrad erhöht sich der Anteil an sekundärem Amin stark (6%-sekundäres Amin bei einem Aminierungsgrad von 85%, 15%-sekundäres Amin bei einem Aminierungsgrad von 94%).

Beispiel 1

Kokosfettsäure + Methyltri/tetraglykolamin

652 g (2,5 mol) Methyltri-/tetraglykolamin, hergestellt durch Aminieren eines Alkoholgemisches mit den Hauptkomponenten Methyltriglykol und Methyltetraglykol, mit einem Aminierungsgrad von 85%, werden mit Stickstoff gespült und bei 80°C mit 515 g (2,5 mol) Kokosfettsäure (EDENOR® K 8-18, hergestellt von Henkel) versetzt. Nach Zugabe von 0,2 g Methoxyphenol als Radikalfänger und 10 g Lutensit® A-LBS (Alkylbenzolsulfonsäure, hergestellt von BASF AG) wurde auf 150°C erwärmt. Man erhitzte drei Stunden unter Normaldruck und destillierte über eine Brücke entstehendes Wasser ab. Anschließend wurde Wasserstrahlvakuum angelegt und restliches Wasser bei vermindertem Druck entfernt. Nach zwei weiteren Stunden bei 150°C war die Umsetzung abgeschlossen. Das orangegelbe Öl wurde warm abgelassen. Der Endpunkt der Reaktion wurde über die Aminzahl verfolgt. Die Ausbeute betrug 1115 g.

Beispiel 2

Kokosfettsäure + Methyltetraglykolamin

356,3 g (1,75 mol) Methyltetraglykolamin (Aminierungsgrad 89%, nicht-destilliertes aminierte Alkoxyolat) wurden mit Stickstoff gespült und bei 80°C mit 451,9 g (1,75 mol) Kokosfettsäure (EDENOR K® 8-18) versetzt. Man erhitzte für fünf Stunden bei Atmosphärendruck auf 160°C und destillierte das entstehende Wasser ab. Nach vollständiger Reaktion erhielt man 749 g des Produkts.

Beispiel 3

Talgfettsäure + Methylpentaglykolamin

511 g (1,785 mol) Talgfettsäure (EDENOR® HTI) wurden zusammen mit 555,1 g (1,7 mol) Methylpentaglykolamin (Methylglykol umgesetzt mit 3,5 mol EO, anschließend aminierte, Aminierungsgrad 84%) vorgelegt und nach Zugabe von 4,9 g (25,5 mmol) p-Toluolsulfonsäure unter Stickstoff zwei Stunden auf 170°C erhitzt. Man erhielt 1018 g Fettsäureamidethoxyolat.

Beispiel 4

Ölsäure + Methylpentaglykolamin

500,3 g (1,785 mol) Talgfettsäure (EDENOR® TIO5) wurden zusammen mit 555,1 g (1,7 mol) Methylpentaglykolamin (Methyldiglykol umgesetzt mit 3,5 mol EO, anschließend aminierte, Aminierungsgrad 84%) vorgelegt und nach Zugabe von 4,9 g (25,5 mmol) p-Toluolsulfonsäure unter Stickstoff zwei Stunden auf 170°C erhitzt. Man erhielt 1019 g Fettsäureamidethoxyolat.

Beispiel 5

Kokosfettsäure + Methylpentaglykolamin

428,4 g (2,1 mol) Kokosfettsäure (EDENOR® K8-18) wurden zusammen mit 653 g (2,0 mol) Methylpentaglykolamin (Methyldiglykol umgesetzt mit 3,5 mol EO, anschließend aminierte, Aminierungsgrad 84%) vorgelegt und nach Zugabe von 5,7 g (30 mmol) p-Toluolsulfonsäure zwei Stunden auf 170°C erhitzt. Man erhielt 1050 g Fettsäureamidethoxyolat.

Beispiel 6

(a) Laurinsäure + Methyltetraglykol (FSGE)

80,1 g (0,4 mol) Laurinsäure wurden zusammen mit 83,2 g (0,4 mol) Methyltetraglykol vorgelegt und nach Zugabe von 1,5 g (80 mmol) p-Toluolsulfonsäure zwei Stunden unter Wasserstrahlvakuum auf 120°C erhitzt. Man erhielt 154,5 g Ester.

(b) Laurinsäure + Methyltetraglykolamin (FSAE)

100,2 g (0,5 mol) Laurinsäure wurden zusammen mit 130,3 g (0,5 mol) Methyltetraglykolamin (89% Aminierungsgrad) vorgelegt und nach Zugabe von 1,9 g (0,1 mol) p-Toluolsulfonsäure vier Stunden unter Stickstoff auf 160°C erhitzt. Man erhielt 200 g Amid.

Waschversuche

Das Primärwaschvermögen der erfindungsgemäßen Verbindungen wurde in Waschversuchen in einem Launder-O-meter unter standardisierten Bedingungen bestimmt. Zur Prüfung wurden die in Tabelle 1 angegebenen Waschmittelformulierungen verwendet. Diese wurden zu Vergleichszwecken ohne Additiv geprüft, wie auch mit den Verbindungen der Beispiele 1–6. Mit den so additivierten Waschmittelformulierungen wurden die Prüfgewebe gewaschen.

Als Prüfgewebe wurden Testgewebe der WFK-Testgewebe GmbH und der Eidgenössischen Materialprüfanstalt (EMPA) verwendet. Die Prüfgewebe wurden vor und nach der Wäsche mit einem Photometer der Fa. Datacolor (Elrepho®2000) vermessen, wobei Remissionswerte vor und nach der Wäsche bestimmt wurden. Je höher die Remissionswerte ausfielen, desto besser war die Schmutzentfernung.

Waschbedingungen:

Gerät: Launder-O-meter der Fa. Atlas, Chicago

Waschflotte: 250 ml

20 Waschkdauer: 30 min bei 60°C

Waschmitteldosierung: 6 g/l

Wasserhärte: 3 mmol; Ca : Mg 4 : 1

Flottenverhältnis: 1 : 12,5

25 Prüfgewebe: WFK 10 D, WFK 20 D (Anschmutzung Pigment/Hautfett) der WFK-Testgewebe GmbH, Brueggen Empa 101, Empa 104 (Anschmutzung Ruß/Olivenöl) der Eidgenössischen Materialprüfanstalt, CH-St. Gallen

Tabelle 1

Zusammensetzung der verwendeten Waschmittelformulierungen

30

	WM1	WM2
35 Zeolith A	30,0	30,0
Soda	20,0	12,0
40 Natriumperborat-monohydrat	20,0	14,4
TAED	3,0	4,0
45 Seife	2,0	0,5
Natriumcitrat	3,0	
50 Natriumsilikat		0,5
Tensidsystem	15,0	19,0
55 Polycarboxylat (Sokalan CP5)		5,0
Natriumsulfat	ad 100	4,0
60 Wasser		ad 100
65 Dosierung	4,5 g/l	

Das Primärwaschvermögen der Waschmittelformulierungen WM1 und WM2 wurde mit unterschiedlichen Tensidsy-

stemen untersucht. Als Tensidsystem A wurden 10 Gew.-% Lutensol® AO3 als nicht-ionisches Tensid und 5 Gew.-% FAS als anionisches Tensid zu Vergleichszwecken eingesetzt. Als Tensidsystem B wurden 3 Gew.-% Lutensol AO3, 5 Gew.-% FAS und 7 Gew.-% der Verbindung aus Beispiel 2 eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2a zusammengefaßt.

Tabelle 2a

Primärwaschvermögen an Pigment/Hautfett-Anschmutzung

Waschmittel: WM1

Tensidsystem: A: 10 % Lutensol AO3 + 5 % FAS (Vergleich)

B: 3 % Lutensol AO3 + 7 % FSAE gemäß Beispiel 2
+ 5 % FAS

Temperatur	Tensidsystem	Remission	
		WFK 10 D	WFK 20 D
40°C	A	55 %	60 %
	B	62 %	68 %
60°C	A	61 %	63 %
	B	67 %	71 %

Aus den Ergebnissen der Tabelle 2a geht hervor, daß Primärwaschvermögen bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindung verbessert wird.

Weiterhin wurde ein Vergleichs-Tensidsystem C aus 9 Gew.-% FAS als anionischem Tensid und 10 Gew.-% Lutensol AO7 als nicht-ionischem Tensid verglichen mit einem Tensidsystem aus 9 Gew.-% FAS und 10 Gew.-% erfindungsgemäße Verbindungen aus Beispielen 1–5 (Tensidsysteme T–H). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2b zusammengefaßt.

Primärwaschvermögen an Pigment/Hautfett-Anschmutzung und Ruß/Olivenöl-Anschmutzung

Waschmittel:	WM 2	
Tensidsystem:	C: 9 % FAS + 10 % Lutensol AO 7	(Vergleich)
	D: 9 % FAS + 10 % FSAE	gemäß Beispiel 1
	E: 9 % FAS + 10 % FSAE	gemäß Beispiel 2
	F: 9 % FAS + 10 % FSAE	gemäß Beispiel 3
	G: 9 % FAS + 10 % FSAE	gemäß Beispiel 4
	H: 9 % FAS + 10 % FSAE	gemäß Beispiel 5

Temperatur: 60°C

Tensid-system	Remission EMPA 101	EMPA 104	WFK 10 D	WFK 20 D	Summe Remission
C	31,6	22,5	65,6	68,2	187,9
D	34,5	24,3	70,8	70,6	200,2
E	33,4	25,4	67,9	69,7	196,4
F	39,7	37,2	65,6	70,2	213,6
G	35	28,2	67,5	70,4	201,1
H	35,4	29,3	68,3	71,2	204,2

Aus den Ergebnissen aus Tabelle 2b geht hervor, daß das Primärwaschvermögen durch Zusatz der erfindungsgemäßen Verbindungen verbessert wird, insbesondere bei einer Kombination aus fett- bzw. ölartigem Schmutz und Pigment/Partikel-Teilchen.

Der Einfluß der erfindungsgemäßen Verbindungen auf die Lagerstabilität von Protease-haltigen Waschmittelformulierungen wurde am Beispiel der Flüssigwaschmittel-Zusammensetzung WM3 geprüft. 6 Gew.-% der Verbindungen aus Beispielen 1 und 2 wurden in die Formulierung homogen eingemischt und bei 30°C über 25 Tage gelagert. Als Protease wurde 2% Savinase® 16L (Hersteller Novo) dem Waschmittel zugegeben. Die Veränderung der Proteaseaktivität wurde durch kinetische Messung der Enzymaktivität bestimmt.

Waschmittelzusammensetzung WM3

C_{12/14}-Fettalkoholsulfat: 6% (bzw. 0% im Vergleichsversuch ohne Tenside)
 Nichtionisches Tensid lt. Tabelle: 6% (bzw. 0% in den Vergleichsversuchen ohne nichtionische Tenside)
 Citronensäure: 4,8
 Sokalan® CP5: 0,8
 Dequest® 2006: 1,0
 Ethanol: 0,7
 1,2-Propandiol: 11,0
 Ethanolamin: 9,4
 Savinase® 16L: 2,0.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen in der Waschmittelformulierung zu einer deutlich höheren Stabilität der Enzymwirkung führen als der mit 7 Mol Ethylenoxid alkoxylierte Oxoalkohol oder die Tenside auf Basis von Kohlenhydraten.

Weiterhin wurde die enzymstabilisierende Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen untersucht.

Tabelle 3

Ergebnisse (Angaben in der Tabelle sind % Enzymaktivität bezogen auf den Anfangswert der Formulierung ohne Tensid (= 100%) und keine Enzymaktivität (= 0%)

Dauer der Lagerung bei 30°C(Tage)	1	9	17	25
Tensid				
ohne Tensid C ₁₂ -Fettalkoholsulfat:	100 1	93 2	86 2	90 1
zusätzlich zu C ₁₂ -Fettalkoholsulfat:				
Verbindung aus Beispiel 1	116	89	76	57
Verbindung aus Beispiel 2	119	81	69	58
C _{13/15} -Oxoalkohol*7EO	118	80	53	44
C _{16/18} -Glucamid	39	36	30	24
C _{12/14} -Alkylpolyglycosid	104	69	41	26

Zudem können Tensidsysteme verwendet werden, die ein Gemisch aus FSAE und FSGE enthalten. Dazu wurden der Waschmittelformulierung WM2 19 Gew.-% eine Mischung von FSAE : FSGE in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zugesetzt, wie es in Tabelle 4 angegeben ist.

Tabelle 4

Primärwaschvermögen verschiedener Mischungen FSAE/FSGE

Waschmittel: WM 2

Tensidsystem: I: 19 % der Mischungen FSAE/FSGE gemäß Beispiel 6

%FSGE - Bsp. 6a	%FSAE - Bsp. 6b	Empa 101	Empa 104	WFK 10D	WFK 20 D	Summe Remis- sion
0	0	27,5	22,2	49,0	44,4	143,1
100	0	33,0	25,5	55,9	48,1	162,5
90	10	35,5	25,1	62,3	51,2	174,1
80	20	34,7	28,6	62,4	62,2	187,9
70	30	34,4	36,4	64,5	66,3	201,6
60	40	39,8	39,3	68,5	70,9	218,5
50	50	39,2	39,4	68,3	69,2	216,1
40	60	46,6	42,5	69,4	70,9	229,4
30	70	47,1	42,2	67,3	72,0	228,6
20	80	48,3	37,3	68,2	71,0	224,8
10	90	47,8	39,7	68,4	70,2	226,1
0	100	48,1	42,4	64,6	71,8	226,9

Aus den Ergebnissen der Tabelle 4 geht hervor, daß insbesondere bis zu einem Gehalt von 40 Gew.-% FSGE ein eben so gutes Primärwaschvermögen erzielt wird wie mit reinem FSAE.

Zur Untersuchung der Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen in technischen Formulierungen wurde die Emulgierwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen auf Mineralöle untersucht. Dazu wurden 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen Verbindungen in Spindelöl oder Testbenzin eingetragen, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung. Es wurde die Emulsionsstabilität von 5, 10, 20 und 50 gew.-%igen Emulsionen des Spindelöl/Emulgator- bzw. Testbenzin-Emulgator-Gemisches in Wasser nach 24 Stunden Standzeit bei 23°C untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

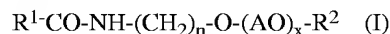
Emulgierwirkung von Fettsäureamidethoxylaten auf Mineralöle

Emulgator	Löslichkeit in Spindelöl	in Testbenzin	Emulgierwir- kung auf Spindelöl	auf Testbenzin
Bsp. 5	trüb löslich	dispergierbar	gut bis sehr gut	gut
Bsp. 4	klar löslich	dispergierbar	gut bis sehr gut	gut bis sehr gut
Bsp. 3	trüb löslich	dispergierbar	sehr gut	gut bis sehr gut

Aus den Ergebnissen aus Tabelle 5 geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen sehr gut geeignet sind als Emulgatoren für technische Anwendungen.

Patentansprüche

1. Verwendung von endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxyaten der allgemeinen Formel (I)



in der

R^1 einen C_5 - bis C_{21} -Alkyl- oder -Alkenylrest,

R^2 einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest,

A einen C_2 - bis C_4 -Alkylrest bedeutet,

n den Wert 2 oder 3 und

x einen Wert von 1 bis 6 hat,

als Enzymstabilisator in Wasch- und Reinigungsmitteln.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei

R^1 einen C_7 - bis C_{19} -Alkyl- oder -Alkenylrest,

R^2 Methyl oder Ethyl

A 1,2-Ethylen bezeichnet und

n den Wert 2 und

x einen Wert von 2 bis 5 hat.

3. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 0,1 bis 50 Gew.-% Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2 und 0,1 bis 10 Gew.-% konfektionierter Enzyme.

4. Gemisch aus

(A) Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2

(B) Fettalkohol(poly)ethersulfaten, Fettalkohol(poly)alkoxyaten oder Fettsäure(poly)alkoxyaten oder Gemischen davon,

wobei das Gewichtsverhältnis von (A) zu (B) 99 : 1 bis 1 : 99 beträgt.

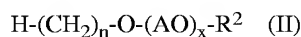
5. Gemisch nach Anspruch 4, wobei die Verbindungen (B) aufgebaut sind aus C_6 bis C_{22} -Fettalkoholen oder -Fettsäuren und 2 bis 50 polymerisierten Ethylenoxideinheiten als (Poly)ether- oder (Poly)alkoxyatgruppen.

6. Gemisch nach Anspruch 4 oder 5, wobei (B) Fettsäure(poly)alkoxyate (B') sind, die den verwendeten Verbindungen (A) entsprechen, in denen -NH- durch -O- ersetzt ist, und das Gewichtsverhältnis von (A) zu (B') 99 : 1 bis 55 : 45 beträgt.

7. Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus

(A) Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2,

(B') (B') Fettsäure(poly)alkoxyaten, die den Verbindungen (A) entsprechen, wobei -NH- durch -O- ersetzt ist, durch teilweises Aminieren von Polyoxyalkylenen der allgemeinen Formel (II)



und Umsetzung des entstehenden Reaktionsgemisches mit einer Fettsäure der allgemeinen Formel (III)

R^1 -COOH (III)

oder einem Derivat davon, wobei R^1 , R^2 , A, n und x die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung haben.

8. Verwendung von Gemischen gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6 in Wasch- und Reinigungsmitteln.

9. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel, 0, 1 bis 50 Gew.-% Gemische gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6.

10. Verwendungen von Waschmitteln nach einem der Ansprüche 3 oder 9 zur Reinigung von Textilien.

11. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2 bei der Herstellung und Verarbeitung von Textilien und Kunststoffen, in Lacken und Druckfarben, in Formtrennmitteln, bei der Metallverarbeitung oder in der Papier- oder Lederindustrie.